

06;07

Новый метод определения параметров электролюминесценции в тонкопленочных излучателях на основе ZnS:Mn

© Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов

Ульяновский государственный университет
E-mail: ido@ulsu.ru

Поступило в Редакцию 14 июня 2005 г.

Предложен новый метод определения вероятности излучательной релаксации центров свечения Mn^{2+} при их ударном возбуждении, зависимостей от времени коэффициента умножения электронов и числа ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области ионизации, а также длины ударного возбуждения этих центров из экспериментально определенных зависимостей мгновенного внутреннего квантового выхода, полученных в первом полупериоде напряжения возбуждения излучателей низкой частоты, при которой скорость нарастания тока не превышает скорости нарастания яркости.

Как известно, процесс люминесценции в тонкопленочных электролюминесцентных излучателях (ТП ЭЛИ) структуры металл–диэлектрик–полупроводник–диэлектрик–металл на основе ZnS:Mn обусловлен туннелированием носителей заряда с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–полупроводник в сильном электрическом поле, последующим ударным возбуждением центров свечения Mn^{2+} и лавинным размножением носителей из-за ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей [1]. При этом основным параметром, определяющим эффективность процесса электролюминесценции, является внутренний квантовый выход η_{int} , зависящей в свою очередь от сечения ударного возбуждения центров Mn^{2+} σ , распределения концентрации этих центров по слою люминофора $N(x)$, эффективной толщины слоя люминофора, в которой происходит ударное возбуждение этих центров d_{pe} , и вероятности излучательных переходов центров Mn^{2+} в невозбужденное состояние P_r [2].

Выражение для мгновенного квантового выхода имеет вид [2]:

$$\eta_{int}(t) = \sigma(t) \cdot N(x, t) \cdot d_{pe}(t) P_r(t), \quad (1)$$

где t — время изменения напряжения возбуждения ТП ЭЛИ. Значения $\sigma(t)$ относительно слабо возрастают с ростом поля в слое люминофора от $3 \cdot 10^{-16}$ до $4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [1,3]. Распределение $N(x, t)$ зависит от технологии изготовления ТП ЭЛИ и, как правило, неизвестно, значения $d_{pe}(t)$ определяются разностью толщины слоя люминофора d_p и толщины несветящейся прикатодной области слоя люминофора $x_c(t)$, составляющей от 20 nm для ТП ЭЛИ, полученных методом послойной атомной эпитаксии, до 200 nm для ТП ЭЛИ, полученных электронно-лучевым испарением [1], зависят от распределения электрического поля в слое люминофора и в общем случае также неизвестны. Величины P_r определяются отношением постоянной спада люминесценции τ^* к постоянной излучательной релаксации центров Mn^{2+} — τ_r :

$$P_r = \frac{\tau^*}{\tau_r}, \quad (2)$$

уменьшаются с ростом концентрации центров Mn^{2+} [4,5], не зависят от амплитуды U_m , частоты f напряжения возбуждения $U(t)$ [6] также точно неизвестны и составляют по различным оценкам от 0.22 до 0.4–0.5 [1,7,8].

Процесс ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей характеризуется коэффициентом умножения электронов

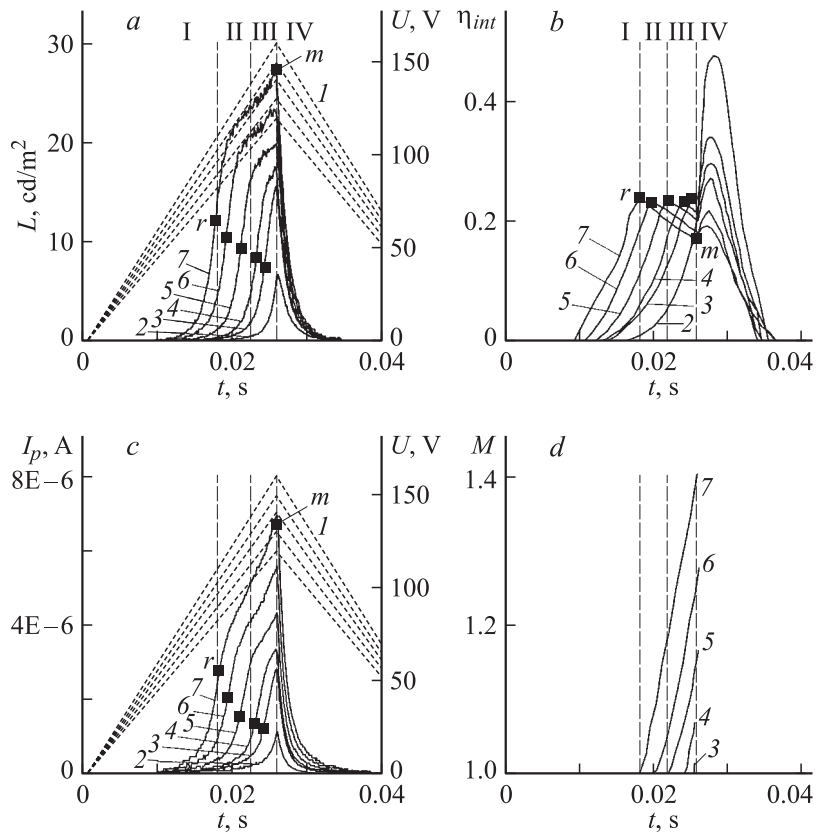
$$M(t) = \frac{n_p(t)}{n_{p0}(t)}, \quad (3)$$

где $n_p(t)$ — количество электронов, выходящих из области сильного поля, $n_{p0}(t)$ — количество электронов, туннелировавших с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–люминофор.

Коэффициент $M(t)$ связан с числом ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области сильного поля:

$$m(t) = 1 - \frac{1}{M(t)}. \quad (4)$$

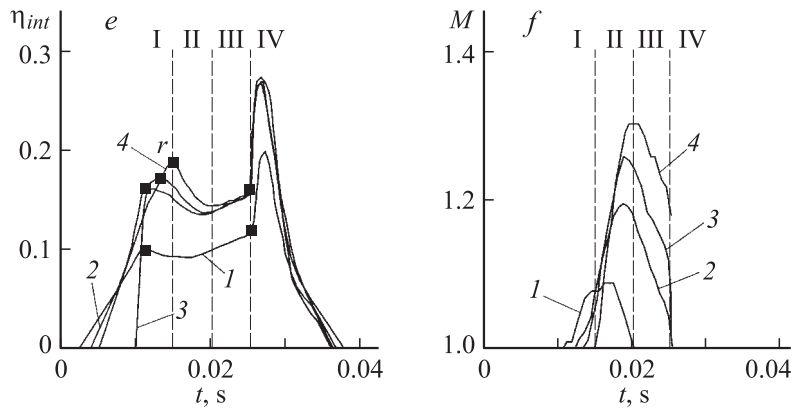
Процесс ударной ионизации является конкурирующим по отношению к ударному возбуждению центров Mn^{2+} и существенно ограничивает внутренний квантовый выход η_{int} [8]. Однако точное описание влияния ударной ионизации на η_{int} отсутствует.



Зависимости: $a - L(t)$, $b, e - \eta_{int}(t)$, $c - I_p(t)$, $d, f - M(t)$; $a, b, c, d: I - U(t)$, $2 - U_m = 120 \text{ V}$, $3 - 125 \text{ V}$, $4 - 130 \text{ V}$, $5 - 140 \text{ V}$, $6 - 150 \text{ V}$, $7 - 160 \text{ V}$; образец № 1, вариант (+Al), $T_s = 1 \text{ s}$; $e, f: I - T_s = 0.5 \text{ s}$, $2 - 5 \text{ s}$, $3 - 20 \text{ s}$, $4 - 100 \text{ s}$; образец № 2, вариант (-Al), $U_m = 160 \text{ V}$, $f = 10 \text{ Hz}$. Участки I, II, III, IV показаны для: $a, b, c, d - U_m = 160 \text{ V}$, $e, f - T_s = 100 \text{ s}$.

Целью работы является определение величины P_r и зависимостей $M(t)$, $m(t)$, используя зависимость $\eta_{int}(t)$, получаемую из экспериментальных данных.

Как ранее нами было показано [2,9], в первом полупериоде линейно нарастающего напряжения $U(t)$ на начальном участке I быстрого роста



Продолжение рисунка.

тока, протекающего через слой люминофора, $I_p(t)$ и яркости $L(t)$ (до точки r , в которой начинается спад скорости нарастания тока $I_p(t)$, см. рисунок) поле в слое люминофора распределяется однородно из-за практического отсутствия ударной ионизации дефектов структуры и примесей в слое люминофора [2,9]. На участках II, III, IV зависимостей $I_p(t)$ (см. рисунок) поле в слое люминофора становится неоднородным из-за образования объемных зарядов вследствие ударной ионизации прежде всего собственных дефектов слоя люминофора, обусловленных вакансиями серы V_s^+ и цинка V_{2n}^{2-} [8]. При концентрации ионизированных вакансий $N_v(t)$ и значениях $M < 2$, когда свободный электрон участвует в ионизации в среднем не более одного раза, зависимость $n_p(t)$ имеет вид [8]:

$$n_p(t) = n_{p0}(t) + N_v(t). \quad (5)$$

Пренебрегая рекомбинацией электронов в сильном электрическом поле из-за того, что время пролета электроном слоя люминофора толщиной $d_p \approx 0.5 \mu\text{m}$ при дрейфовой скорости $0.75 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ [10] составляет $\sim 6.7 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, что существенно меньше возможного времени рекомбинации при используемой частоте напряжения возбуждения $10 \text{ Hz} \text{ — } (3 \cdot 10^{-3} \text{ — } 3.5 \cdot 10^{-4}) \text{ s}$ [8], получаем, что в ударном возбуждении центров Mn^{2+} участвуют $n_{p0}(t)$ электронов. Тогда выражение для

$\eta_{int}(t)$ в общем виде с учетом (3)–(5) имеет вид

$$\eta_{int}(t) = \frac{N^*(t)P_r(t)}{n_p(t)} = \frac{N^*(t)P_r(t)}{M(t)n_{p0}(t)}, \quad (6)$$

где $N^*(t)$ — число возбужденных центров Mn^{2+} . Из (1), (6) следует

$$\frac{N^*(t)}{n_{p0}(t)} = d_{pe}(t)\sigma(t)N(x, t). \quad (7)$$

Условие $N^*(t) = n_{p0}(t)$ определяет время t_r , при котором длина прианодной светящейся области слоя люминофора $d_{pe}(t_r)$ равна длине ударного возбуждения центров $Mn^{2+}l_{Mn}$ [5]

$$d_{pe}(t_r) = l_{Mn} = \frac{1}{\sigma(t_r)N(x, t_r)}. \quad (8)$$

Время t_r соответствует максимальному значению $\eta_{int}(t_r)$, при котором еще отсутствует ударная ионизация дефектов слоя люминофора, т.е. границе участков I и II (см. рисунок), где $M(t_r) = 1$,

$$\eta_{int}(t_r) = P_r(t_r) = P_r = \text{const}, \quad (9)$$

причем P_r не зависит от U_m .

Считая, что при $t > t_r$ на участках II, III из-за относительно слабого изменения среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$ [2,9] $N^*(t) \approx n_{p0}(t)$, получаем

$$\eta_{int}(t) \approx \frac{P_r}{M(t)} = P_r[1 - m(t)]. \quad (10)$$

С учетом однородного распределения поля $F_p(t)$ на участке I зависимость $d_{pe}(t)$ на этом участке имеет вид

$$d_{pe}(t) = d_p \left(1 - \frac{F_p(t_t)}{F_p(t)}\right) = d_p \left(1 - \frac{t_t}{t}\right), \quad (11)$$

где t_t — пороговое значение времени нарастания поля, при котором начинается свечение ТП ЭЛИ. Тогда из (8), (11)

$$d_{pe}(t_r) = l_{Mn} = d_p \left(1 - \frac{t_t}{t_r}\right), \quad (12)$$

где t_t и t_r определяются из экспериментальной зависимости $L(t)$ (см. рисунок, а).

Таким образом, используя экспериментальные зависимости от времени мгновенной яркости $L(t)$, тока $I_p(t)$ и рассчитанную в соответствии с [8] зависимость $\eta_{int}(t)$

$$\eta_{int}(t) = A \frac{L(t)}{I_p(t)}, \quad (13)$$

где коэффициент A в приближении монохроматичности излучения и равномерно излучающей в любом направлении поверхности ТП ЭЛИ равен $A = \pi S_e q / k_0 f_\lambda h\nu$, S_e — площадь ТП ЭЛИ (1.77 mm^2), q — заряд электрона, k_0 — коэффициент вывода излучения (0.17), f_λ — видность излучения (510 lm/W), $h\nu$ — энергия фотона (2.12 eV), можно определить в точке r значения P_r , $d_{pe}(t_r) = l_{Mn}$ и зависимости $M(t)$ и $m(t)$ на участках II, III.

Экспериментальные исследования выполнялись на образцах ТП ЭЛИ и по методике, аналогичных описанным в [8] при возбуждении ТП ЭЛИ импульсами, состоящими из двух периодов напряжения $U(t)$ треугольной формы частотой 10 Hz , при которой скорость нарастания тока $I_p(t)$ не превышает скорости нарастания яркости $L(t)$ [8], и следующим с периодом запуска $T_s = 0.5 \text{ s}$, 1 s , 5 s , 20 s , 100 s при изменении амплитуды U_m от 120 до 160 V и с подачей положительного или отрицательного напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты $+Al$ и $-Al$ соответственно).

Как следует из рисунка, a, c , при возрастании U_m до 125 V и более на зависимостях $L(t)$, $I_p(t)$ появляются участки II, III, причем величина $\eta_{int}(t)$ (см. рисунок, b) достигает в точке r максимума, который остается практически постоянным при изменении U_m от 125 до 160 V и в соответствии с (9) равен P_r . На участках II, III зависимость $\eta_{int}(t)$ спадает в соответствии с (10). При этом для варианта ($+Al$) значения P_r и l_{Mn} составляют -0.24 и $0.27 \mu\text{m}$, для варианта ($-Al$) ~ 0.11 и $0.26 \mu\text{m}$ соответственно, что близко к данным [8], а значения M в зависимостях $M(t)$ (см. рисунок, d) возрастают с увеличением U_m , достигая максимума при $t = t_m$ и $U_m = 160 \text{ V}$ — 1.48 для варианта ($-Al$) и -1.4 для варианта ($+Al$), что соответствует результатам [8]. Зависимости $m(t)$ имеют подобный вид с соответствующими максимумами ~ 0.32 ($-Al$) и ~ 0.29 ($+Al$). Разница в значениях P_r при этом может быть связана с неравномерным распределением центров Mn^{2+} по толщине слоя люминофора — более высокой концентрацией их у алюминиевого электрода.

Зависимости $\eta_{int}(t)$ и $M(t)$ для различных T_s , приведенные для другого образца ТП ЭЛИ (см. рисунок, *e, f*) показывают, что для варианта ($-Al$) зависимость $M(t)$ имеет на участках II, III максимум с последующим спадом, что может быть связано с неравномерным распределением центров Mn^{2+} и дефектов структуры по толщине слоя люминофора, поскольку соответствующая зависимость $M(t)$ для варианта ($+Al$) имеет вид, аналогичный рисунку, *d*. При этом максимумы $\eta_{int}(t)$ и $M(t)$ возрастают с увеличением T_s , что объясняется ростом степени нейтрализации объемных зарядов в слое люминофора в паузе между последовательными включениями ТП ЭЛИ и повышением степени однородности распределения поля на участке I [2,8,9].

Предлагаемый метод может быть использован также для определения параметров электролюминесценции других люминофоров с внутрицентральной люминесценцией.

Работа поддержана грантом президента РФ № НШ 1482.2003.8.

Список литературы

- [1] *Электролюминесцентные источники света* / Под ред. И.К. Верещагина. М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
- [2] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 22. С. 74–83.
- [3] *Гурин Н.Т., Сабитов Ю.В.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 5. С. 65–73.
- [4] *Smith D.H.* // J. Luminescence. 1981. V. 23. N 1. P. 209–233.
- [5] *Мах Р.* // Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / Пер. с англ. Под ред. Г. Харбеке. М.: Мир. 1989, С. 264–292.
- [6] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 4. С. 100–112.
- [7] *Mach P., Mueller G.O.* // Semicond. Sci.Technol. 1991. V. 6. P. 305–323.
- [8] *Гурин Н.Т., Рябов Д.В.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 45–54.
- [9] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 8. С. 48–58.
- [10] *Bringuier E.* // Phil. Mag. B. 1997. V. 75. № 2. P. 209–228.